

⑨ 日本国特許庁(J.P.)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-125094

⑪ Int.Cl.

D 21 H 3/02
3/32

識別記号

庁内整理番号

7199-4L
B-7199-4L

⑬ 公開 昭和62年(1987)6月6日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 粒子状固体組成物及びその製造方法

⑮ 特 願 昭61-250940

⑯ 出 願 昭61(1986)10月23日

優先権主張 ⑰ 1985年10月23日 ⑱ イギリス(G.B.) ⑲ 8526158

⑳ 発 明 者 デイヴィッド・ウイリ 英国、ブリストル、ダウンエンド、ヒース・ウォーク19
アム・シエバード
㉑ 発 明 者 ローレンス・フオレス 英国、ウェイルズ、グウェント、ニューポート、マゴー、
ター・ワトソン チルフィールド・パーク 5
㉒ 発 明 者 デイヴィッド・チャールズ・ジョンソン 英国、ブリストル、ホーフフィールド、ダウンエンド・ロー
ド 80
㉓ 出 願 人 アルブライト・エン 英国、ウエスト・ミッドランズ、ウォーリー、オールドベ
ド・ウィルソン・リミ リー、ハーグレイ・ロード・ウエスト(番地なし)、アル
テッド ブライト・エンド・ウィルソン・ハウス内
㉔ 代 理 人 弁理士 曾我 道照 外3名

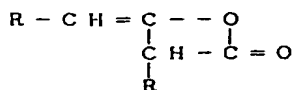
明 細 書

1. 発明の名称

粒子状固体組成物及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 一般式



(式中、Rは炭素原子数8～20個をもつアルキル基、アルケニル基、アリール基またはアルカール基を表す)

で表されるケテンダイマーと水に分散可能な封入剤を含有してなる粒子状固体組成物。

2. Rが炭素原子数12～18個をもつアルキル基を表す特許請求の範囲第1項記載の粒子状固体組成物。

3. Rが炭素原子数14～18個をもつアルキル基を表す特許請求の範囲第2項記載の粒子状固体組成物。

4. 封入剤がカチオン性澱粉である特許請求の

範囲第1項から第3項までのいずれか1項に記載の粒子状固体組成物。

5. ケテンダイマー/封入剤の重量比が1/0.25～1/1の範囲内である特許請求の範囲第1項から第4項までのいずれか1項に記載の粒子状固体組成物。

6. ケテンダイマー/封入剤の重量比が1/0.25～1/0.75の範囲内である特許請求の範囲第5項記載の粒子状固体組成物。

7. 粒子状固体組成物がポリマー質カチオン分散剤を含有する特許請求の範囲第1項から第6項までのいずれか1項に記載の粒子状固体組成物。

8. 分散剤が水溶性ポリアミノポリアミド-エビクロロヒドリン樹脂、アルキレンポリアミンエビクロロヒドリン樹脂及びポリ(ジアルリルアミン)-エビクロロヒドリン樹脂よりなる群から選択される特許請求の範囲第7項記載の粒子状固体組成物。

9. ケテンダイマー/分散剤の重量比が1/0.5～1/1の範囲内である特許請求の範囲第

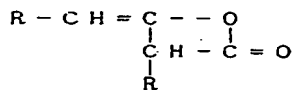
7項または第8項記載の粒子状固体組成物。

10. 粒子状固体組成物が少なくとも1種の界面活性剤を含有する特許請求の範囲第1項から第9項までのいずれか1項に記載の粒子状固体組成物。

11. 界面活性剤がナフタレンホルムアルデヒド-スルホネート縮合物の塩、ポリオキシエチレンソルビタンのエステル及びリグノスルホン酸の塩よりなる群より選択される特許請求の範囲第10項記載の粒子状固体組成物。

12. 界面活性剤の存在量がケテンダイマーの0.3～3.5重量%である特許請求の範囲第10項または第11項記載の粒子状固体組成物。

13. 本質的に一般式



(式中、Rは炭素原子数8～20個をもつアルキル基、アルケニル基、アリール基またはアルカール基を表す)で表されるケテンダイマーと水に分散可能な封入剤を含有してなる粒子状固体組成

物及びその製造方法。

18. ケテンダイマー/封入剤の重量比が1/0.25～1/0.75の範囲内である特許請求の範囲第17項記載の粒子状固体組成物の製造方法。

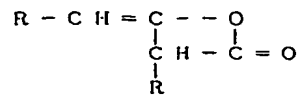
19. 粒子状固体組成物がポリマー質カチオン分散剤を含有する特許請求の範囲第13項から第18項までのいずれか1項に記載の粒子状固体組成物の製造方法。

20. 分散剤が水溶性ポリアミノポリアミド-エビクロロヒドリン樹脂、アルキレンポリアミンエビクロロヒドリン樹脂及びポリ(ジアルリルアミン)-エビクロロヒドリン樹脂よりなる群から選択される特許請求の範囲第19項記載の粒子状固体組成物の製造方法。

21. ケテンダイマー/分散剤の重量比が1/0.5～1/1の範囲内である特許請求の範囲第19項または第20項記載の粒子状固体組成物の製造方法。

22. 粒子状固体組成物が少なくとも1種の界面活性剤を含有する特許請求の範囲第13項から第21

項の各成分を水性分散体とし、水性分散体を乾燥することによりなる、一般式



(式中、Rは上述と同意義を表す)で表されるケテンダイマーと水に分散可能な封入剤を含有してなる粒子状固体組成物の製造方法。

14. Rが炭素原子数12～18個をもつアルキル基を表す特許請求の範囲第13項記載の粒子状固体組成物の製造方法。

15. Rが炭素原子数14～18個をもつアルキル基を表す特許請求の範囲第14項記載の粒子状固体組成物の製造方法。

16. 封入剤がカチオン性澱粉である特許請求の範囲第13項から第15項までのいずれか1項に記載の粒子状固体組成物の製造方法。

17. ケテンダイマー/封入剤の重量比が1/0.25～1/1の範囲内である特許請求の範囲第13項から第18項までのいずれか1項に記載の粒

子状固体組成物の製造方法。

23. 界面活性剤がナフタレンホルムアルデヒド-スルホネート縮合物の塩、ポリオキシエチレンソルビタンのエステル及びリグノスルホン酸の塩よりなる群より選択される特許請求の範囲第22項記載の粒子状固体組成物の製造方法。

24. 界面活性剤の存在量がケテンダイマーの0.3～3.5重量%である特許請求の範囲第22項または第23項記載の粒子状固体組成物の製造方法。

25. 分散体を吹霧乾燥装置に通すことにより乾燥させる特許請求の範囲第13項から第23項までのいずれか1項に記載の粒子状固体組成物の製造方法。

26. 吹霧乾燥装置の排入口温度が220～350℃の範囲内であり、吹霧乾燥装置の排出口温度が110～125℃である特許請求の範囲第13項から第25項までのいずれか1項に記載の粒子状固体組成物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はケテンダイマーを含有する新規な組成物及びその製造方法に関する。

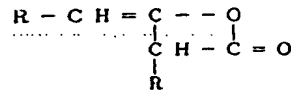
ケテンダイマーは紙サイジング組成物の成分としての用途が見出されている。このサイジング組成物は紙のサイジング操作に使用する前に希釈する比較的濃縮された水性分散体の形態で製造されている。濃縮された水性分散体はケテンダイマーの加水分解のために紙のサイジング剤としての該分散体の効力が長期貯蔵中に明らかに低下するという欠点を被る。紙のサイジング剤として有用であるように、ケテンダイマーの重量の0.2~2.5重量%の界面活性剤及び／または乳化剤の存在下でケテンダイマーは水中に分散されている。過去に、該分散体を乾燥させる試みが為されたが成功しなかった。分散体を徐々に乾燥すると、ケテンダイマーは加水分解する傾向にある。分散体を高温で乾燥すると、ケテンダイマーは炭化する傾向にある。分散体を吹霧乾燥する場合には、分散体は処理することができない粘り状塊へ乾燥される。

我々は今般紙のサイジング操作に必要な時に水

個、最速には平均14~18個の炭素原子をもつケテンダイマーの例はオクチルケテンダイマー、デシルケテンダイマー、ドデシルケテンダイマー、テトラデシルケテンダイマー、ヘキサデシルケテンダイマー、オクタデシルケテンダイマー、エイコシルケテンダイマー、ドコシルケテンダイマー、テトラコシルケテンダイマー、フェニルケテンダイマー、ベンジルケテンダイマー、 β -ナフチルケテンダイマー及びシクロヘキシルケテンダイマー、並びにモンタン酸、ナフテン酸、 $\Delta 9, 10$ -デシレン酸、 $\Delta 9, 10$ -ドデシレン酸、パルミットール酸、オレイン酸、リチノール酸及びエレクト・ステアリン酸から既知の方法により調製されたケテンダイマー類並びにヤシ油、パバス油、パムナツ油、パーム油、オリーブ油、ピーナツ油、ナタネ油、牛脂、ラード(薄片)及び鯨のバター中に観察される脂肪酸の混合物のような脂肪酸の天然酸混合物から調製されるケテンダイマー類を包含する。また、上述の脂肪酸の任意の混合物も使用できる。

に容易に分散することができ且つ長期間の貯蔵に改善された安定性を示すケテンダイマーと封入剤を含有してなる固定粒子組成物の製造方法を見出した。ケテンダイマー及び水分散性封入剤の固体粒子よりなる固体組成物は新規なものであると思われ、本発明の1面を構成するものである。

紙のサイジング剤として有用なケテンダイマーは以下に記載する分子式をもつ化合物である：



式中、Rは8~20個の炭素原子をもつアルキル基、アルケニル基、アリール基またはアルカリール基を表す。好適なRは8~20個の炭素原子をもつアルキル基である。上述のダイマーは通常天然給源から得られる脂肪酸から調製され、従って、置換基R中の炭素原子数が増加するダイマーの混合物よりなる。R基中の炭素原子数が8~20の平均値をもつケテンダイマーの混合物が本発明方法に有用である。R基は好適には平均12~18

ケテンダイマー類は20重量%までの不純物との混合物であるケテンダイマーを含有するロウ質固体類の形態で製造される。これらの生成物は通常そのまますなわち不純物を分離せずに使用される。本明細書において、ケテンダイマーとの記載は全てケテンダイマーと不純物の混合物を包含し、ケテンダイマーの重量を基準とする割合は全て製造された生成物を基準とするものである。

封入剤は分散体を乾燥して水中に再分散することができ、それによって紙のサイジング操作に有用である生成物を形成するために有効であるように選択すべきである。封入剤の性質は封入剤が吹霧乾燥した生成物の他の成分と相溶性であり且つ乾燥操作中に分解しないものでなければならない。封入剤として有用である化合物の例はゼラチン、トリステアリン、アラビアゴム、糖類、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリルアミド類、シリケート類、ポリエーテル類、ポリエステル類、ポリアミド類、澱粉類、特にカチオン性澱粉類及びポリビニルアルコールである。

封入剤の使用量は分散体中のケテンダイマーの量に比例し、通常分散体を乾燥するに充分なように調節される。過剰量の封入剤の使用は余り好ましくはない。分散体へ添加する封入剤の量は通常分散体中に存在するケテンダイマーの重量の25～100重量%、好ましくは25～75重量%である。好適なクラスの封入剤は紙のサイジング操作の成分として有用であることが知られている封入剤である。該封入剤は紙のサイジング操作に使用する乾燥生成物の効率に寄与するためにダイマーを好都合に封入するために必要な量より多量の封入剤を使用することができる。該封入剤の例はカチオン性澱粉のような澱粉である。特に好適なクラスの封入剤は冷水に分散することが知られている封入剤であり、好適な例は商標名ソルビトース(Solvitose)NX及びパーフェクタミル(Perfectamyl)PLVとして市販されているカチオン性澱粉である。封入剤はケテンダイマーの水性分散体のいずれにも添加することができる。しかし、分散体自身が紙のサイズ剤として有用であ

避することが好ましい。

特に好適なケテンダイマー分散体類は紙サイズ剤としての分散体の効率を増大するためにポリアミンのようなカチオン性ポリマーを含有する。本発明に有用なポリマー類の例は水溶性ポリアミノポリアミド-エピクロロヒドリン樹脂類、アルキレンポリアミンエピクロロヒドリン樹脂類、ポリ(ジアルリルアミン)-エピクロロヒドリン樹脂類、ポリジアルキルジメチルアンモニウムクロリド及びポリエチレンイミン類である。

ポリマーの存在量はケテンダイマー/ポリマー重量比1.0/1.0までであることができる。しかし、ポリマーの量が増加する場合には、ポリマー量の増加は比較的粘稠な生成物を生成する傾向にあり、ケテンダイマー/ポリマー重量比は1.0/0.2～1.0/0.5の範囲内であることが好適である。

ケテンダイマー及び封入剤の分散体は種々の技法により乾燥することができる。しかし、ダイマーの高温への長期間にわたる露出は炭化または加

る分散体へ封入剤を添加することが非常に好ましく、その結果、乾燥した生成物を再分散すれば、サイズ剤を形成するために任意の付加成分を分散させる必要がない紙のサイズ剤として有用である分散体を生成する。

ケテンダイマー分散体は通常少なくとも1種の界面活性剤を含有し、乾燥した生成物中の界面活性剤の存在は紙のサイジング操作の際に生成物の再分散を促進する。適当な界面活性剤の例はナフタレンホルムアルデヒドスルホネート結合物のナトリウム塩、ポリオキシエチレンソルビタンのエステル類またはリグノスルホン酸ナトリウムである。

界面活性剤の添加量は通常ケテンダイマーの0.3～3.5重量%の範囲内であり、好適には1.25～2.5重量%の範囲内である。

吹霧乾燥操作に使用するケテンダイマー分散体は更に乳化剤類、安定化剤類、固着助剤類及びスライム成長防止剤のような他の慣用の成分を含有するが、然に対して鋭敏である化合物の使用は回

水分解によるダイマーの分解を導くことがあり、回避することが最善である。凍結乾燥及び吹霧乾燥のような技法を使用することが好適である。吹霧乾燥を利用することが好適であるが、乾燥を行なう条件はケテンダイマーの分解を最小限にするように維持しなければならない。ケテンダイマー分散体の吹霧乾燥は慣用の装置を使用して行なうことができる。乾燥装置の温度はエマルジョンの成分の多量の炭化または分解を回避するように制御しなければならない。通常、乾燥装置への挿入口での温度は220～350℃の範囲内とすべきであり、また、乾燥装置の排出口での温度は110～125℃の範囲内とすべきである。乾燥操作は0.1重量%以下の水を含有する粉末状生成物を生成するように行なわれる。

粉末状生成物は紙のサイジング操作に有用である水性媒体中に分散させなければならない。通常、粉末状生成物はその重量の10倍までの水で希釈することができる。適当な分散体は強力な攪拌を使用して得ることが好ましい。少量の水、例えば

全希釈水の約5〜30重量%を粉末状生成物へ添加して粉末状生成物を湿潤及び／またはスラリー化し、得られたスラリーに水を添加して所望の水含量、通常約10%として攪拌することが好ましい。

本発明を以下の実施例で説明する。

実施例 1

以下の組成をもつステアリル／バルミルアルキルケトンダイマーの分散体(組成物1)を調製した。

水	800 kg
アルキルケテンダイマー	100 kg
オロタンSN (Oratan SN) (*)	1.24 kg
4級化ポリアミン	100 kg
スライム成長防止剤	400 ml

(*)：ナフタレンホルムアルデヒドスルホネート縮合物のナトリウム塩。

ケテンダイマー／澱粉の重量比が1／1となるような量のパーフェクタミルPLVの商標名で販売されているカチオン性澱粉生成物を分散体の1試料に添加した(組成物2)。ケテンダイマー／澱

粉の重量比が1／0.5となるような量の同じカチオン性澱粉生成物を分散体の第2試料へ添加した(組成物3)。

次に、組成物2及び3を回転式吹霧化用のニロ・プロダクション・マイナー・スプレー・ドライヤー(Niro Production Minor Spray Drier)を使用して24,000rpmの吹霧装置速度で吹霧乾燥した。液状装入原料の温度は15℃であり、ドライヤー挿入口温度は250℃であり、ドライヤー排出口温度は125℃であった。生成物は白色の粉末であった。

組成物2及び3から得られたの粉末2及び3、及び組成物1のサイジング効率を以下に記載する一連の試験により評価した。

試験 A

組成物	1 分間 Cobb 値 (gsm)	
	100℃でドライヤーを切る	自然硬化
1	42.6	20.9
2	39.3	20.6
3	71.5	23.4

サイジング条件

組成	ブラウン廃液
固着助剤	0.02% 固体／繊維
サイズ剤添加レベル	0.2% KD／繊維

試験 B

組成物	1 分間 Cobb 値 (gsm)	
	100℃でドライヤーを切る	自然硬化
1	40.4	35.3
2	46.0	35.5
3	42.9	32.0

サイジング条件

組成	漂白した亜硫酸廃液
固着助剤	0.02% 固体／繊維
サイズ剤添加レベル	0.1% KD／繊維

試験 C

組成物	1 分間 Cobb 値 (gsm)	
	100℃でドライヤーを切る	自然硬化
1	69.2	38.8
2	37.8	25.0
3	32.2	25.5

サイジング条件

組成	ブラウン廃液
固着助剤	0.02% 固体／繊維
サイズ剤添加レベル	0.2% KD／繊維

試験 D

組成物	1 分間 Cobb 値 (gsm)	
	100℃でドライヤーを切る	自然硬化
1	127.7	117.9
2	96.4	102.9
3	103.6	96.6

サイジング条件

組成	漂白した亜硫酸廃液
固着助剤	0.02% 固体／繊維
サイズ剤添加レベル	0.1% KD／繊維

試験 E

組成物	1 分間 Cobb 値 (gsm)	
	100℃でドライヤーを切る	自然硬化
1	86.3	40.5
2	118.9	33.5
3	120.5	38.1

サイジング条件

組成 ブラウン廃液
固着助剤 0.02% 固体 / 繊維
サイズ剤添加レベル 0.2% KD / 繊維

試験 F

組成物	1 分間 Cobb 値 (gsm)	
	100℃でドライヤーを切る	自然硬化
1	90.7	81.7
2	32.6	25.3
3	30.3	26.7

サイジング条件

組成 漂白した亜硫酸廃液
固着助剤 0.02% 固体 / 繊維
サイズ剤添加レベル 0.1% KD / 繊維
試験 G 及び H はケテンダイマーを基準として

サイズ剤添加レベル 0.2% KD / 繊維

試験 J はケテンダイマーを基準として

2.8% の界面活性剤含量をもつが、その他は組成物 3 と同一であり且つ上述の組成物 3 と同じ条件下で製造した生成物 (組成物 5) に基づくものである。

試験 J

組成物	1 分間 Cobb 値 (gsm)	
	100℃でドライヤーを切る	自然硬化
1	37.6	27.8
5	44.6	32.6

サイジング条件

組成 漂白した亜硫酸廃液 + 10% チョーク
固着助剤 0.02% 固体 / 繊維
サイズ剤添加レベル 0.5% KD / 繊維

実施例 2

以下の組成をもつステアリル / パルミチルアルキルケテンダイマーの分散体 (組成物 6) を調製した。

アルキルケテンダイマー 100 kg

0.62% の界面活性剤含量をもつが、その他は組成物 3 と同一であり且つ上述の組成物 3 と同じ条件下で製造した生成物 (組成物 4) に基づくものである。

試験 G

組成物	1 分間 Cobb 値 (gsm)	
	100℃でドライヤーを切る	自然硬化
1	32.0	25.8
4	43.9	28.9

サイジング条件

組成 漂白した亜硫酸廃液 + 5% チョーク
固着助剤 0.02% 固体 / 繊維
サイズ剤添加レベル 0.2% KD / 繊維

試験 H

組成物	1 分間 Cobb 値 (gsm)	
	100℃でドライヤーを切る	自然硬化
1	36.0	23.3
4	34.5	25.0

サイジング条件

組成 ブラウン廃液
固着助剤 0.02% 固体 / 繊維

オロタン SN 0.62 kg
4 級化ポリアミン 50 kg
スライム成長防止剤 400 ml
水 850 kg

ケテンダイマー / 澱粉の重量比が 1 / 0.5 となるような量のソルビトース N X の商標名で販売されているカチオン性澱粉生成物を上述の分散体に添加した (組成物 7)。

次に、組成物 7 を実施例 1 に記載した条件を使用して吹霧乾燥した。次に、組成物 6 及び 7 のサイジング効率を製造時点及び環境温度で 3.5 箇月及び 4.5 箇月貯蔵後に評価した。得られた結果を以下に記載する：

組成物	1 分間 Cobb 値 (gsm)	
	100℃ でドライ-を切る	自然硬化
6	28.2	24.2
7	31.6	25.4
3.5 箇月貯蔵後		
6	26.2	27.0
7	33.6	26.5
4.5 箇月貯蔵後		
6	62.6	40.8
7	33.6	26.5

サイジング条件

組成 漂白した亜硫酸廃液
 固着助剤 0.02% 固体 / 繊維
 サイズ剤添加レベル 0.1% K D / 繊維

特許出願人代理人 曾 我 道 照

